

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-204399

(43)公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 3

G 0 3 F 7/095

G 0 3 F 7/095

H 0 1 L 21/306

H 0 1 L 21/306

D

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 19 頁)

(21)出願番号

特願平10-3205

(22)出願日

平成10年(1998) 1月9日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 石橋 健夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

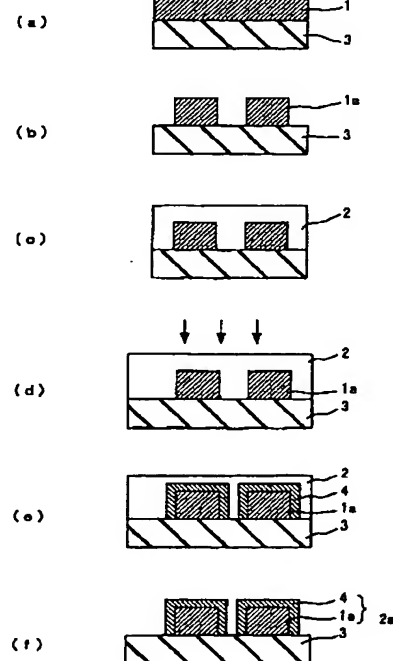
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 露光によるレジストパターン形成においては、波長によって、微細化に限界がある。この限界を超えるとともに、パターン形状に優れ、かつ清浄なレジストパターン形成ができる方法を得る。

【解決手段】 露光により酸を発生する材料を含む第1のレジストパターン1 a上を、酸の存在で架橋する材料を含む第2のレジスト2で覆う。露光により第1のレジストパターン1 a中に酸を発生させ、界面に架橋層4を形成し、第1のレジストパターン1 aよりも太った第2のレジスト2を水に有機溶媒を溶かした液で剥離し、さらに、水で洗浄する2段階処理によって、清浄で微細なレジストパターンを得る。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基材上に、第 1 のレジストを成膜し、この膜をパターン形成して、酸を供給し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、この第 1 のレジストパターン上に第 1 のレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 1 のレジストパターンに接する前記第 2 のレジストの界面部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を、第 1 のレジストパターンを溶解させないで、第 2 のレジストを溶解させる溶解性の高い溶液で現像し、さらに溶解性の低い溶液でリンスする多段階処理により第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記溶解性の高い溶液は、第 1 のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、前記溶解性の低い溶液は、水であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記第 1 のレジストは、露光により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 のレジストは、加熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記第 1 のレジストは、露光と加熱処理により酸を発生するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記第 1 のレジストは、酸を含有するレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記第 1 のレジストパターンを酸性液体、あるいは酸性ガスにより、表面処理を施すことによって、酸を供給し得るようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域を、選択的に露光し、加熱することにより、前記所定領域の第 1 のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体

装置の製造方法。

【請求項 12】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域に、選択的に電子ビームを照射することにより、前記所定領域以外の第 1 のレジスト表面に前記架橋膜を形成するようにすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記第 1 のレジストは、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物より形成されたレジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記第 1 のレジストは、紫外線、E B（電子線）、または X 線の照射により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記第 2 のレジストは、水溶性の樹脂、あるいは酸の存在により架橋反応を起こす水溶性の樹脂、あるいは水溶性の架橋剤、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 前記水溶性の樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の 1 種類、または、2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 前記水溶性の架橋剤は、メラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、およびベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネートなどのアミノ系架橋剤の 1 種類、あるいは 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】 第 2 のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂を用い、このポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を調整することにより、前記第 1 のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 前記第 2 のレジストとして、水溶性の樹脂と水溶性の架橋剤との混合物を用い、前記水溶性架橋剤の混合量を調整することにより、第 1 のレジストパターンとの反応量を制御することを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】 前記第 2 のレジストは、さらに添加剤として、1 種類の可塑剤あるいは 2 種類以上可塑剤の混合物を含有することを特徴とする請求項 15 記載の半導

10

20

30

40

50

体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 前記第 2 のレジストは、さらに、1 種類の界面活性剤あるいは 2 種類以上の界面活性剤の混合物を混合したものであることを特徴とする請求項 1 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 2】 前記第 2 のレジストの溶媒として、水、あるいは水とアルコール、N-メチルピロリドンなどの水溶性溶媒の混合溶媒を用いることを特徴とする請求項 1 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 ないし 2 2 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターンの形成方法、およびエッチング後の微細分離パターン側壁の粗面化を実現する加工方法を用いた半導体装置の製造方法、及びこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターン形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。

【0004】そのため、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術の限界を超える微細なレジストパターンの形成方法として、特開平 6-250379 号公報、特開平 7-134422 号公報などの手法が提案されており、これらの手法は、第 1 のレジストと第 2 のレジストの樹脂成分の相互拡散を利用している。しかし、これらの方法では、第 2 のレジストとして、第 1 のレジストを溶解させる有機溶媒に可溶なフォトレジスト材料を用いており、第 1 のレジストパターンを変形させる問題がある。

【0005】また、第 2 のレジストを剥離する処理方法は、第 2 レジストを露光し、酸を発生させ、第 2 レジストを溶解させる現像液（TMAH（テトラメチルアンモニウム水和物）水溶液などのアルカリ性現像液、あるいはキシレンなど）を用いて第 2 のレジストを溶解除去している。しかし、第 2 のレジストの露光時に、下地で

ある第 1 のレジストに対しても露光することにより、可溶化することがある。可溶化された第 1 のレジストは、第 2 のレジストを溶解させる溶液に対して可溶となることから、第 2 のレジストの溶解除去時に、第 1 のレジストが溶解される可能性が高く、プロセスとしてのマージンが小さい。

【0006】また、第 2 のレジストとして、特開平 6-250379 号公報に記載のポリビニルアルコールを用いた場合には、その効果が小さいこと、処理後のパターン形状が悪いこと、また、水のみで現像を行うため、十分な洗浄が行われず、パターン上にシミなどの現像残渣が残りやすく、次工程におけるエッチング時にパターン欠陥などを発生する問題が残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンを形成することは極めて困難であった。また、波長限界を超えるパターン形成を可能とする手法も提案されているが、いくつかの問題が残っており、実際の半導体製造に適用することは難しい。本発明は、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する技術を提供するものである。さらに、本発明は、パターン形状に優れ、シミなどの残さが残らない極めて清浄なパターン形成手法を提供するものである。さらには、これらの微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の第 1 の半導体装置の製造方法は、半導体基材上に、第 1 のレジストを成膜し、この膜をパターン形成して、酸を供給し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、この第 1 のレジストパターン上に第 1 のレジストパターンを溶解せず、かつ酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 1 のレジストパターンに接する前記第 2 のレジストの界面部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を、第 1 のレジストパターンを溶解させないで、第 2 のレジストを溶解させる溶解性の高い溶液で現像し、さらに溶解性の低い溶液でリンスする多段階処理により第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを備えるものである。

【0009】また、この発明の第 2 の半導体装置の製造方法は、前記第 1 の半導体装置の製造方法において、溶解性の高い溶液は、第 1 のレジストを溶解させない範囲で、水にアルコール類あるいは水溶性の有機溶剤を混合した溶液であり、前記溶解性の低い溶液は、水であるも

のである。

【0010】また、この発明の第3の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、またはブタノールであるものである。

【0011】また、この発明の第4の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、水溶性の有機溶剤は、N-メチルピロリドン、2-ヘプタノン、またはアセトンであるものである。

【0012】また、この発明の第5の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、溶解性の高い溶液は、界面活性剤を含有するものである。

【0013】また、この発明の第6の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、露光により酸を発生するレジストであるものである。

【0014】また、この発明の第7の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、加熱処理により酸を発生するレジストであるものである。

【0015】また、この発明の第8の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、露光と加熱処理により酸を発生するレジストであるものである。

【0016】また、この発明の第9の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、酸を含有するレジストである。

【0017】また、この発明の第10の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンを酸性液体、あるいは酸性ガスにより、表面処理を施すことによって、酸を供給し得るようにするものである。

【0018】また、この発明の第11の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンの所定領域を、選択的に露光し、加熱することにより、前記所定領域の第1のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにするものである。

【0019】また、この発明の第12の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンの所定領域に、選択的に電子ビームを照射することにより、前記所定領域以外の第1のレジストパターン表面に前記架橋膜を形成するようにするものである。

【0020】また、この発明の第13の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物より形成されたレジストであるものである。

【0021】また、この発明の第14の半導体装置の製

造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第1のレジストは、紫外線、EB（電子線）、またはX線の照射により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストであるものである。

【0022】また、この発明の第15の半導体装置の製造方法は、前記第1の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、水溶性の架橋剤、あるいは酸の存在により架橋反応を起こす水溶性の樹脂、あるいは水溶性の架橋剤、あるいはこれらの混合物であるものである。

【0023】また、この発明の第16の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、水溶性の樹脂は、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性ウレタン、水溶性フェノール、水溶性エポキシ、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドおよびこれらの塩の1種類、または、2種類以上の混合物であるものである。

【0024】また、この発明の第17の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、水溶性の架橋剤は、メラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、およびベンゾグアナミン、グリコールウリル、イソシアネートなどのアミノ系架橋剤の1種類、あるいは2種類以上の混合物であるものである。

【0025】また、この発明の第18の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストとして、ポリビニルアセタール樹脂を用い、このポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度を調整することにより、前記第1のレジストパターンとの反応量を制御するものである。

【0026】また、この発明の第19の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストとして、水溶性の樹脂と水溶性の架橋剤との混合物を用い、前記水溶性架橋剤の混合量を調整することにより、第1のレジストパターンとの反応量を制御するものである。

【0027】また、この発明の第20の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、さらに添加剤として、1種類の可塑剤あるいは2種類以上の可塑剤の混合物を含有するものである。

【0028】また、この発明の第21の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストは、さらに、1種類の界面活性剤あるいは2種類以上の界面活性剤の混合物を混合したもの

である。

【0029】また、この発明の第2の半導体装置の製造方法は、前記第15の半導体装置の製造方法において、第2のレジストの溶媒として、水、あるいは水とアルコール、N-メチルピロリドンなどの水溶性溶媒の混合溶媒を用いるものである。

【0030】また、この発明の第1の半導体装置は、前記第1ないし22のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造したものである。

【0031】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールのマスクパターン100、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2、および図3は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0032】まず、図1ないし図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェーハ)3に、適当な加熱処理により内部から酸を発生する第1のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7~1.0μm程度)。この第1のレジスト1は、半導体基板上3にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリベーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第1のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0033】次に、第1のレジストパターン1aを形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第1のレジスト1の感光波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0034】ここで用いる第1のレジスト1は、特に限定されるものではなく、加熱処理、あるいは、光などの照射により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、例えば、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなどの照射により酸の発生が生じるレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第1のレジスト1としては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、露光により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、特に限定されることはない。

【0035】第1のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PE

B温度:50~130℃)、フォトリソの解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2(b)は、こうして形成された第1のレジストパターン1aを示す。

【0036】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある(例えば、ベーク温度は60~120℃、60秒程度)。この熱処理は、後の架橋反応に影響する為、用いる第1のレジスト、あるいは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0037】次に、図2(c)に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性の化合物を含み、図1に示した第1のレジスト1を溶解しない水、あるいは水と水溶性溶剤の混合溶液に溶解された第2のレジスト2を塗布する。第2のレジスト2の塗布方法は、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、あるいは、第2のレジスト溶液中に浸漬(ディッピング)することにより塗布することも可能である。

【0038】次に、第2のレジスト2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークし(例えば、85℃、60秒程度)、第2のレジスト2の層を形成する。

【0039】次に、図2(d)に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2とを加熱処理(ミキシングベーク、以下必要に応じMBと略記する。加熱温度は例えば、85~150℃)し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のMB温度/時間は、例えば、85~150℃/60~120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件を設定すれば良い。

【0040】次に、図2(e)に示すように、まず、第1のレジストパターン1aを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)との混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄し、乾燥することにより、架橋していない第2のレジスト2を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0041】水に対するプロパノールの濃度は、1~30wt%程度の範囲で設定すればよく、第1のレジストを溶解しない範囲で、かつ第2のレジストの未架橋部分

10

20

30

40

50

を十分溶解する範囲とすればよい。水に混合する他の水溶性有機溶媒を混合する場合にも同様である。

【0042】以上、図2を参照して説明した微細レジストパターン形成方法では、第1のレジストパターン1a上に第2のレジスト2の層を形成した後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中から、第2のレジスト2へ酸を拡散する方法について説明した。

【0043】次に、加熱処理に代わって、あるいは、加熱処理に先立って、露光により酸を発生させ、拡散する方法について説明する。図3は、この場合の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。まず、図3(a)～(c)の工程は、図2(a)～(c)と同様であるから、説明を省略する。なお、この場合に、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅レジストの適用も可能である。化学増幅レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起こり、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。

【0044】次に、図3(c)で示される第2のレジスト2の層を形成した後、図3(d)に示すように、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板を全面露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、これにより図3(e)に示すように、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

【0045】この時の露光に用いる光源は、第1のレジストの感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジストの感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

【0046】このように、図3の例では、第2レジスト2の塗布後に露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させるものであり、第1のレジストパターン1aを、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジストパターン1a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるため、架橋層4の膜厚が精度良く制御できる。

【0047】次に、必要に応じて、半導体基板1を加熱処理(例えば、60～130℃、ミキシングベーク)し、第1のレジストパターン1aからの酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン1との界面において、架橋反応を促進させる。この場合のMB温度/時間は、例えば、60～130℃/60～120秒であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする架橋層4の厚みにより、最適な条件を設定すれば良い。

【0048】このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0049】次に、図3(f)の工程は、図2(e)と同様である。以上の処理により、ホール内径、または、ラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0050】なお、図3を参照して説明した方法のように、露光により第1のレジストパターン1a中に酸成分を発生させる工程は、適用する第1のレジスト1と第2のレジスト2とも反応性が低い場合、あるいは、必要とする架橋層の厚みが比較的厚い場合、または、架橋反応を均一化する場合に特に適する。

【0051】ここで、第2のレジスト2に用いられる材料について説明する。第2のレジスト2としては、架橋性の水溶性樹脂の単独あるいは2種類以上の混合物、または、水溶性架橋剤の単独あるいは2種類以上の混合物、または、水溶性樹脂組成物と架橋剤との混合物が用いられる。第2のレジスト2として混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第1のレジスト1の種類、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0052】第2のレジスト2に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図4に示すようなポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂、水性ウレタン樹脂、ポリアリルアミン樹脂、ポリエチレンジイミン樹脂、ポリビニルアミン樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、ポリエチレンジイミン樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、などが特に有効であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応が生じないか、低い場合には、水溶性架橋剤との混合が可能であれば特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0053】これらの水溶性樹脂は、1種類、あるいは、2種類以上の混合物として用いてもよく、下地レジストとの反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0054】次に、第2のレジスト2に用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図5に示すようなメラミン誘導体、メチロールメラミン誘導体などのメラミン系架橋剤、尿素誘導体、メチロール尿素誘導体、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸、メチロールエチレン尿素誘導体などの尿素系架橋剤、イソシアネート、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが有効であるが、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0055】さらに、第2のレジスト2に用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述した水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述した水溶性架橋



剤の単独または混合物を、相互に混合して用いることも有効である。例えば、具体的には、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることができる。この場合、相互溶解性が高いため、混合溶液の保存安定性に優れる。なお、第2のレジストに適用される材料は、水溶性あるいは、第1のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0056】なお、第1のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第2のレジスト2として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85～150℃）を行うことが望ましい。この場合の具体例として、ポリビニルアセタール樹脂に、エチレン尿素、ポリビニルアルコールとエチレン尿素、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を挙げることができる。

【0057】第1のレジストパターン1aと第2のレジスト2との架橋反応の制御は、第1のレジストパターン1a上に形成される架橋層4の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する第1のレジストと第2のレジストとの反応性、第1のレジストパターン1aの形状、必要とする架橋反応層4の厚み、などに応じて、最適化することが望ましい。

【0058】第1のレジストと第2のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第2のレジスト材料の組成を調整する手法がある。

【0059】架橋反応のプロセス的な制御手法としては、（1）第1のレジストパターンへの露光量を調整する、（2）MB（ミキシングベーク）温度、処理時間を調整する、などの手法が有効である。特に、加熱して架橋する時間を調整することにより、架橋層の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法である。

【0060】また、第2のレジストに用いる材料組成を調整する手法として、（3）適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調節することにより、第1のレジストとの反応量を調整する、（4）水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を調整する、などの手法が有効である。

【0061】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるようなものではなく、（1）第2のレジスト材料と適用する第1のレジスト材料との反応性、（2）第1のレジストパターンの形状、膜厚、

（3）必要とする架橋剤層の膜厚、（4）使用可能な露光条件、あるいは加熱処理（MB）条件、（5）塗布条

件、などのさまざまな条件、を勘案して決定する必要がある。特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。従って、第2のレジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

【0062】なお、第2のレジスト材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤として加えても良い。また、第2のレジスト材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニポールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えても良い。

【0063】次に、第2のレジストに用いられる溶媒について説明する。第2のレジストの溶媒には、水あるいは水溶性の有機溶媒を含む水溶液を用いる。第1のレジストパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であり、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。

【0064】例えば、第2のレジストの溶媒としては、水（純水）、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは水との混合溶液を用いればよい。水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第2のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0065】以上の例では、半導体基板1の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明したが、次に、半導体基板1の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図6は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

【0066】図6（a）～（c）の工程は、図3（a）～（c）の工程と同様である。図6（c）に示したように、第2のレジスト2の層を形成した後に、図6（d）に示すように、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して、再度Hgランプのg線またはi線で露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図6（e）に示すように、露光され部分において、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面に架橋層4を形成する。

【0067】その後の図6（f）の工程は、図3（f）の工程と同様であるから、説明は省略する。このように

して、図 6 (f) に示すように、半導体基板 3 の選択された領域では、第 1 のレジストパターン 1 a の上に架橋層 4 を形成し、その他の領域では第 1 のレジストパターン 1 a 上に架橋層を形成しないようにすることが可能である。

【0068】このような形成方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板 3 上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第 2 のレジストパターン 2 a は第 1 のレジストパターン 1 a との境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。

【0069】これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホール、または微細スペースを形成することができる。

【0070】図 7 は、半導体基板 3 の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成するための他の形成方法のプロセスフロー図である。図 7 (a) ~ (b) の工程は、図 2 (a) ~ (b) の工程と同様である。図 7 (b) のように、第 1 レジストパターン 1 a を形成した後、図 7 (c) に示すように、半導体基板 3 の選択された領域を電子線遮蔽板 6 で遮蔽し、その他の領域に対して、電子線を照射する。

【0071】次に、図 7 (d) の工程で第 2 のレジスト 2 を形成し、図 7 (e) の工程で、加熱処理を行うと、電子線を照射した領域では、架橋層が形成されず、電子線照射を遮蔽した領域でのみ架橋層 4 が形成される。

【0072】その後の図 7 (f) の工程は図 3 (f) の工程と同様であるので、説明は省略する。

【0073】このようにして、図 7 (f) に示すように、半導体基板 3 の選択された領域では、第 1 のレジストパターン 1 a の上に架橋層 4 を形成し、その他に領域では第 1 のレジストパターン 1 a 上に架橋層を形成しないようにすることが可能である。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0074】以上、半導体基板 3 上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板 3 の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。

【0075】このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、特に下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0076】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地

の各種薄膜をエッチングし、下地薄膜に微細スペースあるいは、微細ホールを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0077】また、本発明は、第 2 のレジストの材料、および材料組成、あるいは加熱して架橋する時間 (MB 時間) を適切に設定し、第 1 のレジストパターン 1 a 上に架橋層 4 を形成して得られた微細分離レジストパターン (第 2 のレジストパターン 2 a) をマスクとして、半導体基材をエッチングすることにより、エッチング後の

基材パターンの側壁表面が粗面化される効果がある。【0078】実施の形態 2. 図 8 は、この発明の実施の形態 2 の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図 1 および図 8 を参照して、この実施の形態 2 の微細分離パターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0079】図 8 (a) に示すように、半導体基板 3 に、内部に若干の酸性物質を含有する第 1 のレジスト 11 を塗布する。第 1 のレジスト 11 はプリベーク (70 ~ 100℃で 1 分程度の熱処理) を施した後、Hg ランプの g 線または i 線を用い、図 1 の様なパターンを含んだマスクを用いて投影露光する (図 8 では省略している)。

【0080】ここで用いる第 1 のレジスト 11 の材料としては、実施の形態 1 で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避けるために省略する。また、第 1 のレジスト 11 に含ませる酸としては、具体的には、カルボン酸系の低分子酸などが好適である。

【0081】この後、必要に応じて、PEB (10 ~ 130℃) で熱処理し、フォトリソの解像度を向上させた後、TMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド) の約 2.0 wt % 希釈水溶液を用いて現像する。図 8 (b) はこのようにして形成された第 1 のレジストパターン 11 a を示すものである。

【0082】この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、酸を含む第 1 のレジスト 11 を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0083】次に、図 8 (b) のパターン形成後、図 8 (c) に示すように、半導体基板 (ウェーハ) 3 上に、酸の存在によって架橋する架橋性化合物を含み、第 1 のレジスト 11 を溶解しない溶剤に溶かされた第 2 のレジスト 12 を塗布する。

【0084】ここで用いる第 2 のレジスト 12 の材料およびその溶媒は、実施の形態 1 で述べたものと同様なものが適用でき、また有効である。詳細な説明は重複するため省略する。

【0085】第 2 のレジスト 12 を塗布した後、必要に



応じてこれをベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0086】次に、図8(d)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)し、第1のレジスト11aに含れる若干の酸性物質からの酸の供給により、第2のレジスト12の第1のレジストパターン11aとの界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン11aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層14が第2のレジスト12中に形成される。

【0087】次に、図8(f)に示すように、まず、第1のレジストパターン11aを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)との混合溶液で洗浄し、次に、水で洗浄することにより、架橋していない第2のレジスト12を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小し、また、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0088】以上のように、この実施の形態2における第1のレジスト11は、この第1のレジスト11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしているので、露光によって酸を発生させる必要がない。第1のレジスト11に含ませる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が適しているが、第1のレジスト11に混合させることが可能であれば特に限定されない。

【0089】また、このようにして、第2のレジストパターン12aを各種の半導体基材上に形成し、これをマスクとして、半導体基材に微細な分離スペースあるいは微細ホールなどを形成できることは、先に述べた実施の形態1同様である。

【0090】実施の形態3. 図9は、この発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1及び図9を照してこの実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0091】まず、図9(a)に示すように、半導体基板3に第1のレジスト21を塗布する。第1のレジスト21にプリベーク(70~100℃で1分程度の熱処理)を施した後、第1のレジスト21の感光波長にに応じて、例えば、Hgランプのg線またはi線を用い、図1と同様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図9中では図示を省略している)。必要に応じてPEB(10~130℃)で熱処理しフोटレジストの解像度を向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)の約2.0wt%希釈水溶液を用いて現像する。図9(b)は、こうして形成された、第1のレジストパターン21aを示している。

【0092】この後、必要に応じてポストデベロップ

グベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストとプロセスによるレジストパターンの形成方法と同様である。

【0093】図9(b)のパターン形成後、図9(c)に示すように、半導体基板(ウェーハ)3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現象の方式でよい。また、酸性溶液のペーパライズ(吹き付け)で行っても良い。また、この場合の酸性溶液は、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。この工程において、酸が第1のレジストパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする。

【0094】その後、図9(e)に示すように、第1のレジストパターン21aの上に、酸の存在により架橋する架橋性化合物を含み、第1のレジストパターン21aを溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト22を塗布する。ここで用いる第2のレジスト22の構成、およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様なものが有効に用いられる。重複を避けるため、その詳細な説明は省略する。次に、第2のレジスト22の塗布後、必要に応じて、第2のレジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0095】次に、図9(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)して、架橋ベークを行い、第1のレジストパターン21aからの酸の拡散で第2のレジスト22の第1のレジストパターン21aとの界面で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン21aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層24が第2のレジスト22中に形成される。

【0096】次に、図9(g)に示すように、まず、第1のレジストを溶解しない水と水溶性の有機溶媒(例えば、プロパノール)の混合溶液で洗浄し、つぎに、水で洗浄し、乾燥することにより、架橋していない第2のレジスト22を剥離する。以上の処理により、ホール内径、または分離幅を縮小、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0097】以上のように、この実施の形態3によれば、第1のレジストパターン21a上に第2のレジスト22を成膜する前に、酸性液体による表面処理を施し、熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするのである。露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要としない。

【0098】また、このようにして、第2のレジストパターン22aを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは、微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造する

ことは、先に述べた実施の形態 1 および 2 と同様である。

【0099】

【実施例】次に、前記の各実施の形態に関連した実施例について説明する。一つの実施例が、一つ以上の実施の形態に関連する場合があるので、第 1 のレジスト材料、第 2 のレジスト材料および微細レジストパターン形成の各実施例にまとめて説明することにする。まず、第 1 のレジスト材料に関する実施例 1～4 を説明する。

実施例 1. 第 1 のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレングリコールモノエチルアセテートを用いた三菱化学社製の i 線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、上記レジストを、Si ウェーハ上に滴下、回転塗布した後、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第 1 のレジストを膜厚約 1.0 μm で形成した。

【0100】次に、露光装置として、i 線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図 1 に示したようなマスクを用いて第 1 のレジストを露光した。次に、120℃/70秒で PEB 処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化工業社製、NMD3）を用いて現像を行い、図 10 に示すような分離サイズをもつレジストパターンを得た。

【0101】実施例 2. 第 1 のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として 2-ヘプタノンを用いた住友化学工業社製の i 線レジストを用い、レジストパターンを形成した。

【0102】まず、上記レジストを、Si ウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約 0.8 μm となるように成膜した。次に、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、i 線縮小投影露光装置を用い、図 1 に示したようなマスクを用いて、露光を行った。

【0103】次に、120℃/70秒で PEB 処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD3）を用いて現像を行い、図 11 に示すような分離サイズを持つレジストパターンを得た。

【0104】実施例 3. 第 1 のレジストとして、東京応化社製の化学増幅型エキシマレジストを用い、レジストパターンを形成した。

【0105】まず、上記レジストを、Si ウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約 0.8 μm となるように成膜した。次に、90℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrF エキシマ縮小投影露光装置を用いて、図 1 に示したようなマスクを用いて、露光を行った。

【0106】次に、100℃/90秒で PEB 処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いて現像を行い、図 12 に示すようなレジスト

パターンを得た。

【0107】実施例 4. 第 1 のレジストとして、t-Boc 化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される菱電化成社製の化学増幅型レジスト（MELKER、J. Vac. Sci. Technol., B11(6) 2773, 1993）を用い、レジストパターンを形成した。

【0108】まず、上記レジストを、Si ウェーハ上に滴下、回転塗布することにより膜厚約 0.52 μm となるように成膜した。次に、120℃/180秒でベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させた。続いて、このレジスト上に帯電防止膜として、昭和電工社製のエスバイサー ESP-100 を同様にして回転塗布した後、80℃/120秒でベークを行った。

【0109】次に、EB 描画装置を用いて、17.4 μC/cm<sup>2</sup> で描画を行った。次に、80℃/120秒で PEB を行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離し、続いて、TMAH アルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いてレジストパターンの現像を行った。その結果、図 13 に示すような、約 0.2 μm の EB レジストパターンを得た。

【0110】次に、第 2 のレジスト材料に関する実施例 5～12 を説明する。

実施例 5. 第 2 のレジスト材料として、1 L（リットル）メスフラスコを用い、積水化学社製のポリビニルアセタール樹脂であるエスレック KW3、および KW1 の 20 wt % 水溶液のそれぞれ 100 g に純水の 400 g を加え、室温で 6 時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂 KW3 および KW1 の 5 wt % 水溶液をそれぞれ得た。

【0111】実施例 6. 第 2 のレジスト材料として、実施例 5 のポリビニルアセタール樹脂をポリビニルアルコール、オキサゾリン含有水溶性樹脂（日本触媒社製、エポクロス WS500）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（ARCO chemical 社製、SMA1000、1440H）、に変更する以外は、実施例 2 と同様にして、それぞれの 5 wt % 水溶液を得た。

【0112】実施例 7. 第 2 のレジスト材料として、1 L のメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミド社製、ザイメル 370）の 100 g と純水の 780 g、IPA の 40 g を室温にて 6 時間攪はん混合し、約 10 wt % のメチロールメラミン水溶液を得た。

【0113】実施例 8. 第 2 のジスト材料として、1 L のメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素の 100 g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素の 100 g、N-メトキシメチル尿素の 100 g 中に、それぞれ、純水の 860 g、IPA の 40 g を室温にて 6 時間攪拌混合し、それぞれ、約 10 wt % のエチレン尿素水溶液を得た。

【0114】実施例 9. 第 2 のレジスト材料として、実施例 5 で得たポリビニルアセタールの KW3 水溶液の 160 g と実施例 7 で得たメトキシメチロールメラミン水溶液の 20 g、純水の 20 g を室温で 6 時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0115】実施例 10. 第 2 のレジスト材料として、実施例 5 で得たポリビニルアセタールの KW3 水溶液の 160 g と実施例 8 で得た (N-メトキシメチル) メトキシエチレン尿素水溶液の 20 g、(N-メトキシメチル) ヒドロキシエチレン尿素の 20 g、N-メトキシメチル尿素の 20 g 中に、それぞれ、純水の 20 g を室温で 6 時間攪拌混合し、3 種類の水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0116】実施例 11. 第 2 のレジスト材料として、実施例 5 で得たポリビニルアセタールの KW3 水溶液の 160 g と実施例 8 で得たメトキシエチレン尿素水溶液の 10 g、20 g、30 g と純水の 20 g をそれぞれを室温下で 6 時間混合した。その結果、ポリビニルアセタール樹脂に対する水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度が、約 11 wt %、20 wt %、27 wt % の 3 種類の第 2 のレジスト水溶液を得た。

【0117】実施例 12. 第 2 のレジストとして、実施例 5 で得た 5 wt % のポリビニルアセタール樹脂水溶液の 100 g に、実施例 6 で得た水溶性樹脂溶液のうち、ポリビニルアルコール樹脂の 5 wt % 水溶液を 0 g、35.3 g、72.2 g を混合し、室温下で、6 時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合比の異なる 3 種類の混合溶液を得た。

【0118】次に、微細レジストパターン形成に関する、実施例 13~22 について説明する。  
実施例 13. 実施例 1 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェーハ上に、実施例 12 で得た第 2 のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。

【0119】次に、120℃/90 秒でミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を進行させた。次に、非架橋層を、イソプロピルアルコール水溶液で 10 秒間静止洗浄し、さらに水で 60 秒間洗浄することにより溶解除去し、さらに、スピン乾燥した。

【0120】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成し、図 14 に示すように、第 2 のレジストパターンを形成した。

【0121】図 14 において、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えて架橋層を形成し、その後のホール径を測長部分として、水溶性樹脂の混合比を変えて架橋層形成後のレジストパターンサイズ (ホールサイズ) を測定した。

【0122】この場合、図 15 のテーブルに示すよう

に、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えることにより、第 1 のレジスト上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能であることがわかった。

【0123】実施例 14. 実施例 2 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェーハ上に、実施例 5 で得た KW3 の樹脂水溶液を第 2 のレジスト材料として滴下、スピンコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。

【0124】次に、i 線露光装置を用いて、ウェーハに全面露光を行った。さらに、150℃/90 秒でミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を進行させた。

【0125】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で 10 秒間静止洗浄し、さらに水で 60 秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0126】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成し、図 16 に示すように、第 2 のレジストパターンを形成した。なお、図中、0.36 μm の値は、架橋層を形成する前のホールサイズを示すものである。

【0127】図 16 において、全面露光を行った場合と、行っていない場合について、架橋層形成後のレジストパターンサイズ (ホールサイズ) を測定した。

【0128】図 17 に示すように、架橋層を形成する前の第 1 のレジストホールパターンサイズ、0.36 μm が、全面露光を行った場合には、約 0.14 μm、全面露光を行わない場合には、約 0.11 μm 縮小した。

【0129】この場合、MB ベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に比べて、架橋反応がより進行し、第 1 のレジスト表面に架橋層が厚く形成されることがわかった。

【0130】実施例 15. 実施例 2 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェーハ上に、実施例 11 で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素 (20 wt %) の混合溶液を第 2 のレジストとして用いた。

【0131】第 2 のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、105℃/60 秒、115℃/60 秒、125℃/60 秒の 3 種類の条件でミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を行った。

【0132】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で 10 秒間静止洗浄し、さらに水で 60 秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0133】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成し、図 18 に示すように、第 2 のレジストパターン (ホールパターン、ラインパターンおよび孤立残しパターン) を形成した。

【0134】図 18 において、MB 温度を変えて、架橋層形成後の各レジストパターンの測長部分のサイズを測

10

20

30

40

50

定した。

【0135】図19のテーブルに示すように、実施例2で形成した0.36 $\mu$ mサイズのホールパターンの内径、および、ラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズ(0.40 $\mu$ m)が、架橋層形成後のレジストパターンでは縮小されており、その縮小量は、MB温度が高くなるとともに増大した。

【0136】このことから、MBの温度制御により、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0137】実施例16. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度の異なる3種類の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0138】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、115℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0139】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0140】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示すように、第2のレジストパターンを形成した。

【0141】図20において、水溶性架橋剤の濃度を変えた場合の、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0142】その結果、図21のテーブルに示すように、実施例2で形成した約0.36 $\mu$ mサイズのホールパターンの内径は縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の混合量が増加するほど大きくなった。

【0143】このことから、水溶性材料の混合比を調整することにより、精度良く架橋反応を制御できることが分かる。

【0144】実施例17. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤である(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素混合水溶液、(N-メトキシメチル)メトキシヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、105℃/60秒でミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0145】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0146】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト

架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0147】図20において、水溶性架橋剤の種類を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0148】その結果、図22のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24 $\mu$ mサイズのホールパターンの内径は縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の違いにより差が認められた。

【0149】このことから、混合する水溶性材料の種類の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0150】実施例18. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、ポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるN-メトキシメチル-ヒドロキシメトキシエチレン尿素混合水溶液を第2のレジストとして用いた。

【0151】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、所定の温度にて60秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0152】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0153】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0154】図20において、水溶性架橋剤量とミキシングベーク温度(MB温度)を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ(ホールサイズ)を測定した。

【0155】その結果、図23のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24 $\mu$ mのレジストパターンサイズは縮小されており、水溶性架橋剤量、MB温度により差が認められた。

【0156】このことから、本発明は、光照射により酸を発生する化学増幅型レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分かる。

【0157】実施例19. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例6で得たポリビニルアルコール水溶液、および、実施例8で得た(N-メトキシメチル)ジメトキシエチレン尿素とポリビニルアルコールを尿素の混合量が10wt%になるように調整した溶液を第2のレジスト材料として用いた。

【0158】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、95、105、115℃/60秒のミキシングベーク(MB)を行い、架橋反応を行った。

【0159】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で1分間静止現像し、さらに水で約1分間洗浄す

ることにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0160】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0161】図20において、架橋剤を添加した場合と、しない場合について、ミキシングベーク温度（MB温度）を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0162】その結果、図24のテーブルに示すように、実施例3で形成した約0.24μmのレジストホールサイズは縮小されており、架橋剤を添加することにより、架橋反応がより促進され、加熱処理温度により縮小量が容易に制御可能であり、制御範囲も広くなることがわかった。

【0163】実施例20. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成された8インチSiウェーハ上に、実施例6で得たポリビニルアルコール水溶液、実施例19で得たポリビニルアルコールとエチレン尿素（10wt%）の混合溶液を第2のレジスト材料として用いた。

【0164】第2のレジスト材料を滴下、スピンコートした後、115℃/60秒のミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0165】次に、非架橋層の溶解除去を水だけで60、180、300秒間洗浄、および、イソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で50秒間洗浄することにより実施し、続いて、110℃でポストベークを行うことにより、縮小パターンを得た。

【0166】さらに、得られたパターンについて、KL A欠陥装置を用いて、欠陥、異物検査を行った結果、図25のテーブルに示すように、水だけを用いて洗浄した場合には、8インチウェーハ面内に、シミ状の欠陥、および溶解残渣が多数観察されたが、イソプロピルアルコール水溶液で洗浄し、さらに水で洗浄した場合には、シミ状の欠陥、残渣は全く観察されなかった。また、水溶性架橋剤を混合した場合には、未架橋部分の溶解性も向上するため洗浄後のシミ、残渣も減少することがわかる。

【0167】溶解力の高い溶液で洗浄し、続いて水で洗浄する2段階の洗浄方法が溶解残渣の無い有効な手法であることがわかった。

【0168】実施例21. 実施例4で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェーハ上に、実施例5で得たポリビニルアセタールKW3水溶液、実施例10で得たポリビニルアセタール樹脂KW3水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液、実施例19で調整したポリビニルアルコールとメトキシエチレン尿素（10wt%）の混合溶液を第2のレジストとして用いた。

【0169】第2のレジスト材料を滴下、スピンコート

した後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。

【0170】次に、105、115℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0171】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥した。

【0172】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0173】図20において、架橋剤を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0174】その結果、図26のテーブルに示すように、実施例4で形成した約0.2μmサイズのレジストパターンのサイズは縮小されており、その縮小量は、水溶性樹脂の違いにより差が認められる。

【0175】このことから、本発明は、t-Bocポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型のEBレジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることがわかった。

【0176】実施例22. 実施例2で得た第1のレジストパターン上に、選択的に電子線を照射した。電子線の照射量は、50μC/cm<sup>2</sup>を照射した。

【0177】次に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素（10wt%）混合水溶液を第2のレジストとして電子線を照射したレジストパターン上に塗布した。塗布は、第2のレジスト材料を滴下、スピンコートすることにより行い、さらに、110℃/60秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。

【0178】次に、非架橋層をイソプロピルアルコール水溶液で10秒間静止洗浄し、さらに水で60秒間洗浄することにより溶解除去し、さらにスピン乾燥する。

【0179】続いて、110℃でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に選択的に第2のレジスト架橋層を形成し、図20に示したものと同様に、第2のレジストパターンを形成した。

【0180】図20において、電子線照射部分と、電子線未照射部分について、架橋層形成後のレジストパターンサイズ（ホールサイズ）を測定した。

【0181】その結果、図27のテーブルに示すように、実施例2で形成した約0.36μmのレジストパターンは、電子線を照射しなかった部分においては縮小されており、選択的に電子線を照射した部分については、架橋反応が発生せず、ホールサイズの縮小が見られなかった。

【0182】このことから、本発明は、レジストパター

ンの形成後、選択的に電子線を照射することにより、照射した部分のパターンでは、反応が生じないため、選択的なレジストパターンのサイズ制御が可能であることが分かる。

#### 【0183】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料とそれを用いた微細分離パターン形成方法が得られるとともに、シミ状の欠陥あるいは溶解残渣等がない極めて清浄な微細パターンが得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。

【0184】また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。

【0185】また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図である。

【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図3】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図4】 この発明の実施の形態に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例である。

【図5】 この発明の実施の形態に用いられる水溶性架橋剤組成物の具体例である。

【図6】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図7】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図8】 この発明の実施の形態2のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図9】 この発明の実施の形態3のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図である。

【図10】 この発明の実施例1における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図11】 この発明の実施例2における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図12】 この発明の実施例3における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図13】 この発明の実施例4における第1のレジストパターンを示す平面図である。

【図14】 この発明の実施例13における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図15】 この発明の実施例13におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図16】 この発明の実施例14における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図17】 この発明の実施例14におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図18】 この発明の実施例15における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図19】 この発明の実施例15におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図20】 この発明の実施例16における第2のレジストパターンを示す平面図である。

【図21】 この発明の実施例16におけるレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図22】 この発明の実施例17における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図23】 この発明の実施例18における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図24】 この発明の実施例19における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図25】 この発明の実施例20における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

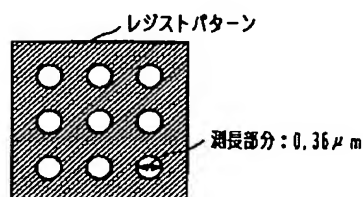
【図26】 この発明の実施例21における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

【図27】 この発明の実施例22における第2のレジストパターンサイズの測定結果を示すテーブルである。

#### 【符号の説明】

1、11および21 第1のレジスト、1a、11aおよび21a 第1のレジストパターン、2、12および22 第2のレジスト、3 半導体基板（半導体基材）、4、14および24 架橋層

【図16】



【図17】

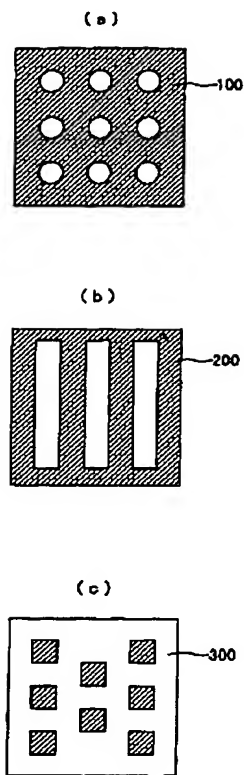
サンプル	ホールサイズ (μm)
比較品	0.36
全面露光無し	0.25
全面露光有り	0.22

【図19】

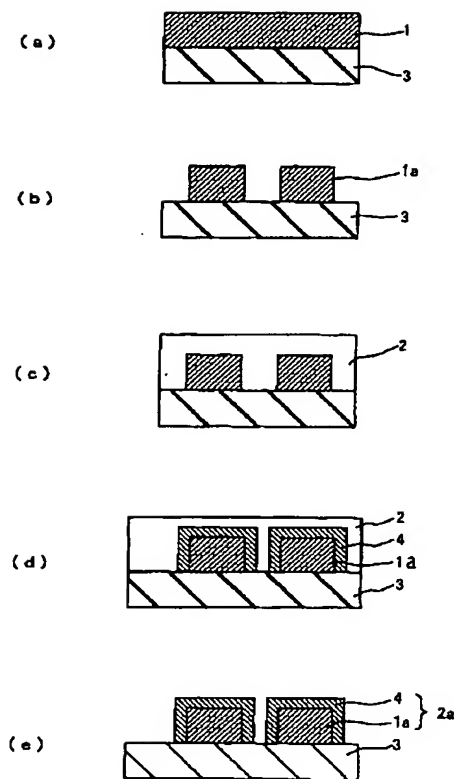
MB温度 (℃)		ホール	ライン	孤立残し
	実施例2	0.36	0.40	0.40
105		0.26	0.329	0.325
115		0.24	0.321	0.319
125		0.22	0.312	0.308



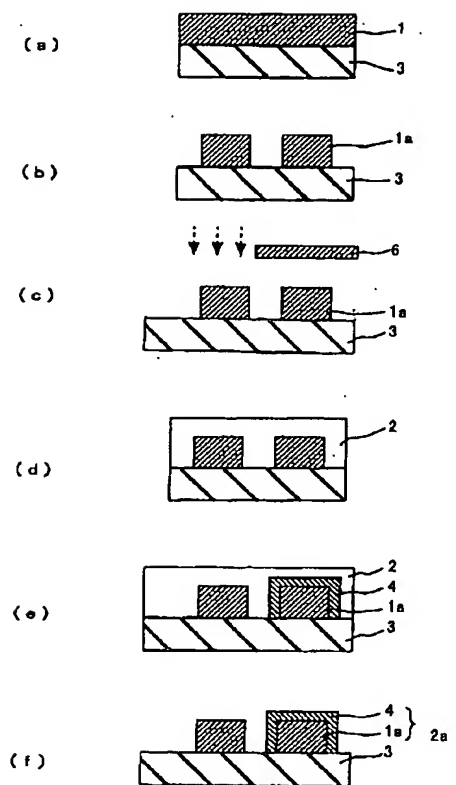
【図 1】



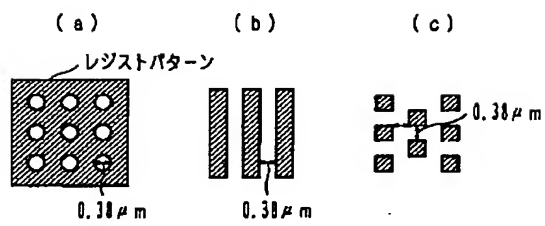
【図 2】



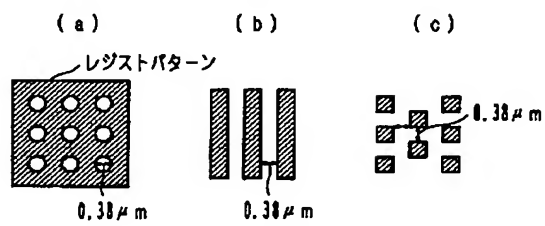
【図 7】



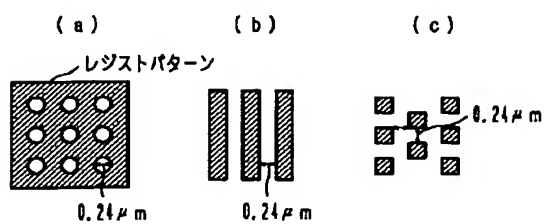
【図 10】



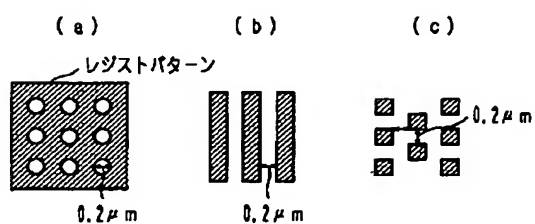
【図 11】



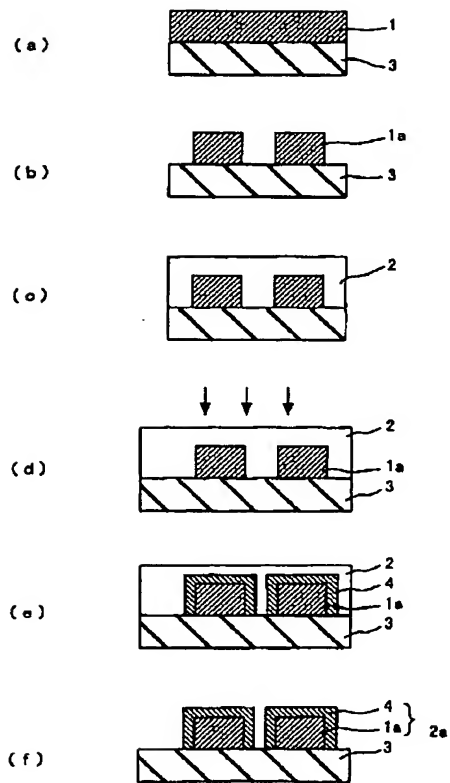
【図 12】



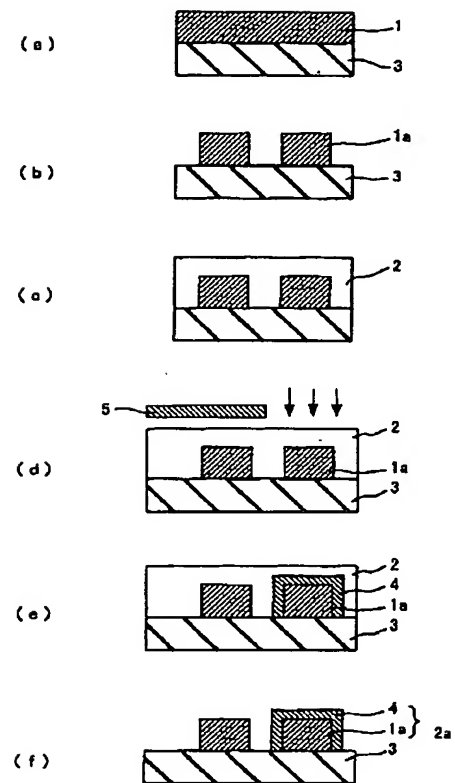
【図 13】



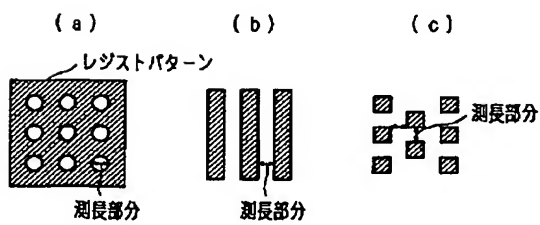
【図 3】



【図 6】



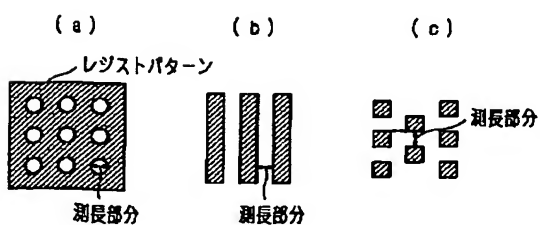
【図 14】



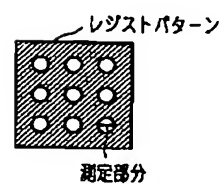
【図 15】

混合比 (wt)		ホールサイズ (μm)
ポリビニルアセタール	ポリビニルアルコール	
0	0	0.38
0	1	0.37
5	1.76	0.36
5	3.68	0.34
5	0	0.28

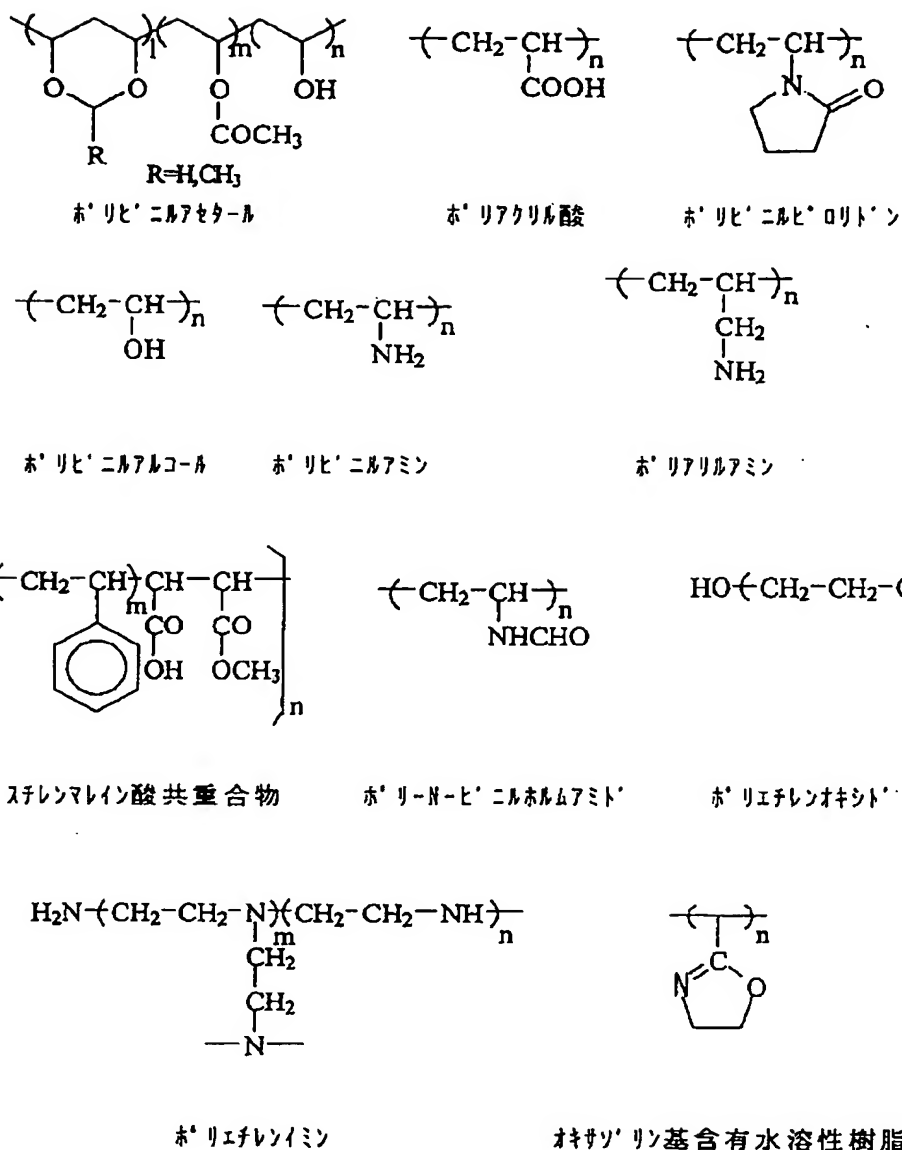
【図 18】



【図 20】



【図 4】



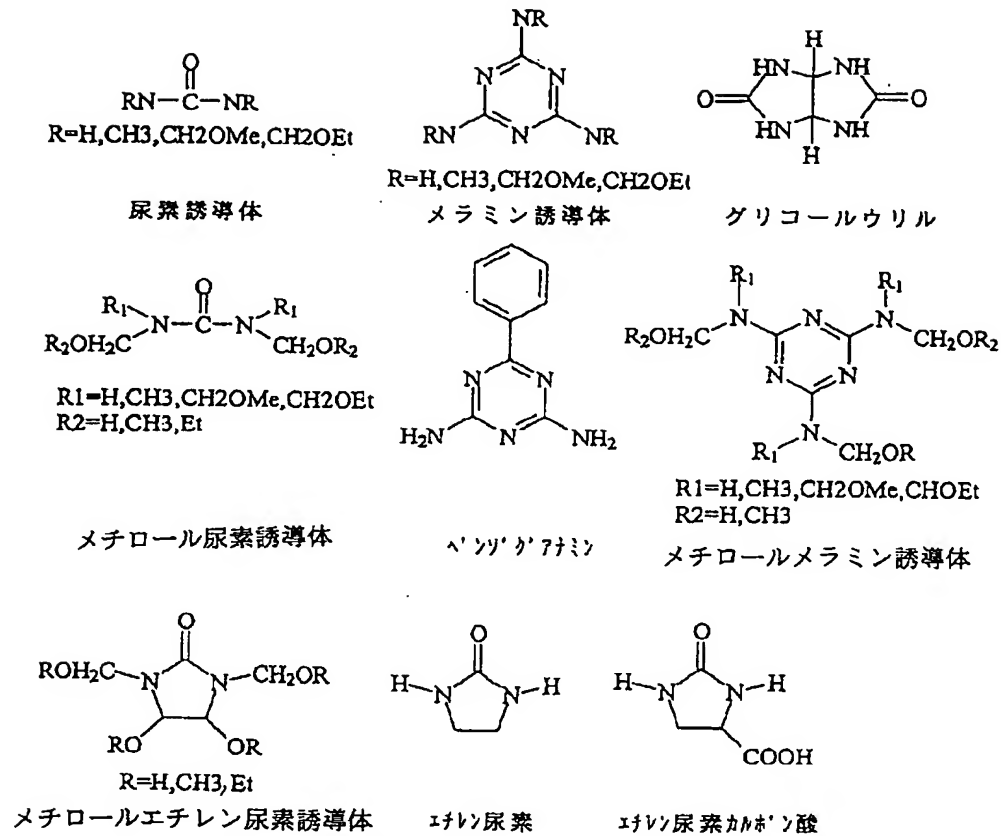
【図 2 1】

メトキシメチレン尿素の濃度 (wt%)	MB 温度 (℃)	
	100	110
(実施例 2)	0.36	0.36
0	0.36	0.35
11	0.34	0.3
20	0.30	0.2
27	0.2	0.23

【図 2 2】

水溶性材料	膜厚 (μm)
実施例 3	0.24
ホ' リビ' ニルアセタール樹脂のみ	0.22
ホ' リビ' ニルアセタール樹脂 + N-メチルホルムアミド + メチレンジイミン	0.12
ホ' リビ' ニルアセタール樹脂 + N-メチルホルムアミド + メチレンジイミン + 尿素	0.13
ホ' リビ' ニルアセタール樹脂 + N-メチルホルムアミド + 尿素	0.18

【図 5】



【図 23】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値, $\mu m$ )	処理後のレジストサイズ ( $\mu m$ ) ミキシングベーク温度	
		105℃	115℃
レジストパターン形成用尿素 (5 wt%)	0.24	0.20	0.16
レジストパターン形成用尿素 (10 wt%)	0.24	0.16	0.13

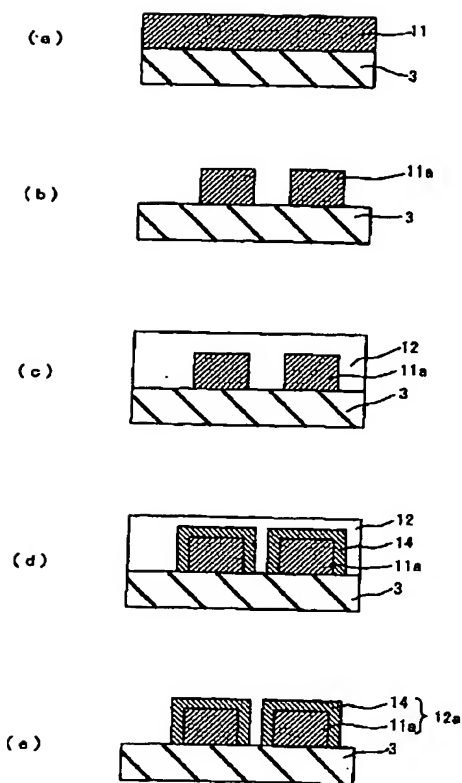
【図 24】

加熱処理温度 (℃)	ホールサイズ ( $\mu m$ )	
	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール レジストパターン形成用尿素
(実施例 3)	0.24	0.24
95	0.24	0.18
105 (図 21)	0.24	0.14
115	0.24	0.12

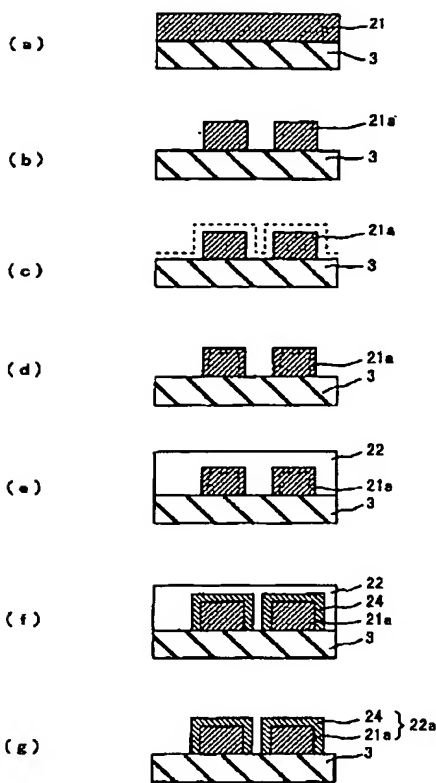
【図 27】

	レジストパターンサイズ	本発明実施後の レジストパターンサイズ
実施例 2	0.36	—
実施例 20	電子線照射部分	0.36
	電子線未照射部分	0.24

【図 8】



【図 9】



【図 2 5】

第 2 レジスト	第 2 レジスト 洗浄方法	K L A 検査結果	
		シミ (個)	残査 (個)
第 2 レジスト	純水 / 60 秒洗浄	400	300
	純水 / 180 秒洗浄	220	110
	純水 / 300 秒洗浄	200	110
	純水 + イソプロパノール / 10 秒洗浄 + 純水 / 50 秒洗浄	0	0
第 2 レジスト + 第 2 レジスト + イソプロパノール	純水 / 60 秒洗浄	5	1
	純水 + イソプロパノール / 10 秒洗浄 + 純水 / 50 秒洗浄	0	0

【図 2 6】

上層剤	レジスタースペース サイズ (初期値, $\mu\text{m}$ )	処理後のレジスタースペース ( $\mu\text{m}$ ) ミキシングバーク温度	
		105℃	115℃
第 2 レジスト + 第 2 レジスト + イソプロパノール (10 wt%)	0.20	0.18	0.14
第 2 レジスト + 第 2 レジスト + イソプロパノール (20 wt%)	0.20	0.14	0.11
第 2 レジスト + 第 2 レジスト + イソプロパノール (10 wt%)	0.20	0.18	0.16

フロントページの続き

(72)発明者 片山 圭一  
兵庫県伊丹市瑞原四丁目 1 番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内

(72)発明者 保田 直紀  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内